

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

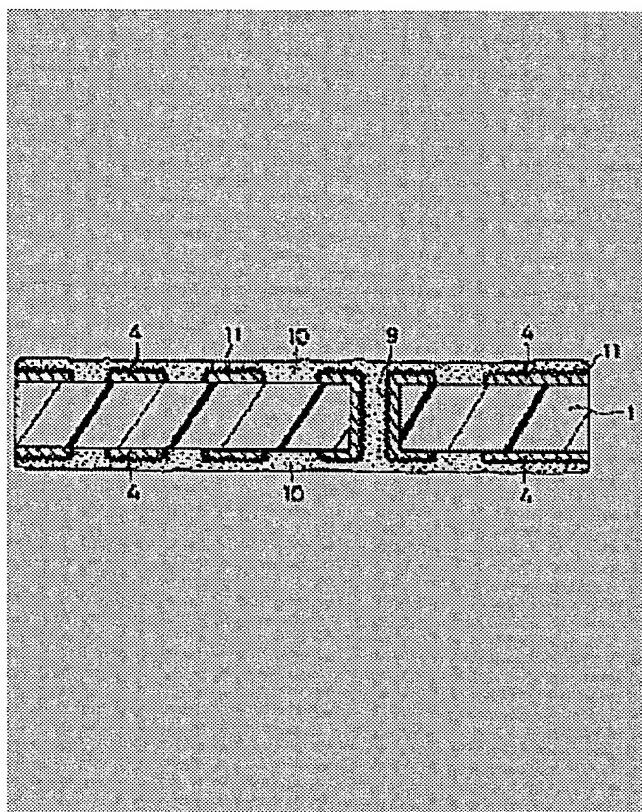
## MULTILAYER PRINTED WIRING BOARD AND ITS MANUFACTURE

**Patent number:** JP11121924  
**Publication date:** 1999-04-30  
**Inventor:** UNO HIROAKI; ASAI MOTOO; FUJINAMI TOMOYUKI;  
HAYASHI SHINJI  
**Applicant:** IBIDEN CO LTD;; EBARA UDYLITE KK  
**Classification:**  
- international: H05K3/46; H05K3/38  
- european:  
**Application number:** JP19970275808 19971008  
**Priority number(s):**

### Abstract of JP11121924

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To positively prevent dissolution due to the local battery reaction of a conductor circuit and to inhibit failure such as disconnection, by forming a covering layer and a roughened layer sequentially from a conductor side on the surface of a conductor circuit.

**SOLUTION:** A roughened layer 11 is provided on the entire surface of conductor circuits 4 and a through hole 9, and a resin filler 10 is applied to both surfaces of a substrate 1 by a printing machine, thus filling the filler between the liquid circuits 4 or into the through hole 9 and curing it by heat treatment. Then, the roughened layer 11 is removed and both surfaces of the substrate are planarized by the resin filler 10, and a covering layer consisting of Cu-Ni-P alloy and the roughened layer 11 consisting of Cu-Ni-P alloy are formed on the surface on the land of the exposed conductor circuits 4 and the through hole 9 and then an Sn layer is formed on the surface, thus positively preventing solution due to the local battery reaction of the conductor circuit and improving the connection reliability between an inner-layer conductor circuit and a via hole.



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-121924

(43)公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I	
H 0 5 K 3/46		H 0 5 K 3/46	B
			E
			S
3/38		3/38	C

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平9-275808	(71)出願人	000000158 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地
(22)出願日	平成9年(1997)10月8日	(71)出願人	000120386 荏原ユーシライト株式会社 東京都台東区東上野2丁目18番8号
		(72)発明者	宇野 浩彰 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
		(72)発明者	浅井 元雄 岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデ ン株式会社内
		(74)代理人	弁理士 小川 順三 (外1名) 最終頁に続く

(54)【発明の名称】 多層プリント配線板およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止して断線等の不良を抑止できる、接続信頼性に優れた多層プリント配線板を提供すること。

【解決手段】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成された構造を有する多層プリント配線板において、前記導体回路の表面には、導体側から順次に被覆層と粗化層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成された構造を有する多層プリント配線板において、前記導体回路の表面には、導体側から順次に被覆層と粗化層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 2】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成され、さらにその層間絶縁層上に導体回路が形成された構造を有する多層プリント配線板において、前記層間絶縁層は、パイアホールのための開口部を有し、基板上に設けられた導体回路は、その表面に導体側から順次に形成されてなる被覆層と粗化層を有するとともに、層間絶縁層上の導体回路と、前記開口部から露出する前記粗化層と被覆層を介して電氣的に接続されていることを特徴とする多層プリント配線板。

【請求項 3】 前記導体回路は銅からなり、前記粗化層の表面には、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を 1 種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されていることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の多層プリント配線板。

【請求項 4】 前記被覆層と粗化層は、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなることを特徴とする請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板。

【請求項 5】 前記被覆層の厚みは 1 ～ 10  $\mu\text{m}$  であり、前記粗化層の厚みは 1 ～ 5  $\mu\text{m}$  である請求項 1 ～ 4 のいずれか 1 項に記載の多層プリント配線板。

【請求項 6】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を形成し、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成して多層プリント配線板を製造する方法において、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出成長させて、被覆層および粗化層を形成し、次いで、その導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を設けた後、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 7】 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を形成し、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成して多層プリント配線板を製造する方法において、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出成長させて、被覆層および粗化層を形成し、次いで、その導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を設け、該層間絶縁層に開口を設けた後、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成して、基板上に設けられた導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記

開口部から露出する前記粗化層と被覆層を介して電氣的に接続することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法。

【請求項 8】 導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その基板を振動もしくは揺動しながら、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出成長させて、被覆層および粗化層を形成することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

【請求項 9】 導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金が析出開始した後、そのめっき水溶液にバブリングを施しながらその針状合金を成長させることにより、被覆層および粗化層を形成することを特徴とする請求項 6 または 7 に記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、多層プリント配線板およびその製造方法に関し、特に、導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止して断線等の不良を抑止できる、接続信頼性に優れる多層プリント配線板とその製造方法について提案する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、多層配線基板の高密度化という要請から、いわゆるビルドアップ多層配線基板が注目されている。このビルドアップ多層配線基板は、例えば特公平 4-55555 号公報に開示されているような方法により製造される。即ち、コア基板上に、感光性の無電解めっき用接着剤からなる層間樹脂絶縁層を塗布し、これを乾燥したのち露光、現像することにより、パイアホール用開口を有する層間樹脂絶縁層を形成し、次いで、この層間樹脂絶縁層の表面を酸化剤等による処理にて粗化したのち、その粗化面に感光性の樹脂層を露光、現像処理してなるめっきレジストを設け、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきを施してパイアホールを含む導体回路パターンを形成し、このような工程を複数回繰り返すことにより、多層化したアディティブ法によるビルドアップ配線基板が得られる。

【0003】このような方法で製造される多層プリント配線板において、基板上に形成された内層側の導体回路は、その導体回路上の層間樹脂絶縁層との密着を確保するために、その表面に粗化处理が施される。例えば、特開平 6-283860 号公報には、銅導体パターンに Cu-Ni-P からなる針状合金めっきを施すことにより、その導体表面を粗化处理する方法が開示されている。

【0004】しかしながら、この Cu-Ni-P からなる針状合金めっきを銅導体パターンに施す粗化处理では、後工程で層間樹脂絶縁層にパイアホール用開口を設ける

と、その開口から、Cu-Ni-Pの針状合金めっき層が露出することになる。そのため、プリント配線板を製造するにあたり、層間樹脂絶縁層を酸や酸化剤で粗化处理したり、ソフトエッチング液にて配線板进行处理する際に、このような酸、酸化剤あるいはソフトエッチング液に導体回路が接触し、Cu-Ni-Pの針状合金めっき層で被覆された導体回路が溶解するという問題があった。

【0005】このような問題を克服できる技術として、発明者らは、先に特開平 9-130050号公報において、Cu-Ni-Pからなる針状合金層の表面をスズ置換めっきし、粗化層をスズ層で被覆する方法を提案した。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、このようなスズ層による被覆をおこなっても、まれに導体回路が溶解するという現象が見られた。この現象は、特に、導体回路が電解めっき膜および無電解めっき膜で構成されるセミアディティブ法では、大きなボイドとなって配線板の接続信頼性を悪化させる原因となった。

【0007】本発明の主たる目的は、導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止して断線等の不良を抑止できる、接続信頼性に優れる多層プリント配線板を提供することにある。本発明の他の目的は、上記多層プリント配線板を有利に製造できる方法を提案することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者らは、上記目的の実現に向け鋭意研究した。その結果、導体回路が溶解する原因が、銅導体パターンの表面がCu-Ni-Pからなる針状合金の粗化層およびスズ層によって完全に被覆されていないことにあり、そのため、銅導体パターン、Cu-Ni-P、スズが、酸、酸化剤あるいはソフトエッチング液のような電解質溶液と接触して、局部電池反応が進行し、導体回路が溶解するのではないかと推定した。このような推定に基づき、発明者らは、導体回路を被覆層で完全に被覆し、さらにこの被覆層上に樹脂絶縁層との密着確保のための粗化層を設けることで、導体回路が溶解するような局部電池反応を抑制して前述の問題を解決できることを知見し、本発明に想到するに至ったのである。

【0009】すなわち、本発明の要旨構成は、以下のとおりである。

(1) 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成された構造を有する多層プリント配線板において、前記導体回路の表面には、導体側から順次に被覆層と粗化層が形成されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

(2) 先行の導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層が形成され、さらにその層間絶縁層上に後行の導体回路が形成された構造を有する多層プリント配線板において、前記層間絶縁層は、ビアホールのための開口部を有

し、基板上に設けられた先行の導体回路は、その表面に導体側から順次に形成されてなる被覆層と粗化層を有するとともに、層間絶縁層上の後行の導体回路と、前記開口部から露出する前記粗化層と被覆層を介して電気的に接続されていることを特徴とする多層プリント配線板である。

【0010】なお、上記 (1) または (2) に記載の多層プリント配線板において、前記導体回路は銅からなり、前記粗化層の表面には、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を 1 種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されていることが好ましい。また、前記被覆層と粗化層は、銅、ニッケルおよびリンの針状合金からなることが好ましい。さらに、前記被覆層の厚みは 1~10 $\mu$ m であり、前記粗化層の厚みは 1~5 $\mu$ m であることが好ましい。

【0011】(3) 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を形成し、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成して多層プリント配線板を製造する方法において、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出成長させて、被覆層および粗化層を形成し、次いで、その導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を設けた後、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

(4) 導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を形成し、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成して多層プリント配線板を製造する方法において、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出成長させて、被覆層および粗化層を形成し、次いで、その導体回路が設けられた基板上に層間絶縁層を設け、該層間絶縁層に開口を設けた後、さらにその層間絶縁層上に導体回路を形成して、基板上に設けられた導体回路と層間絶縁層上の導体回路とを、前記開口部から露出する前記粗化層と被覆層を介して電気的に接続することを特徴とする多層プリント配線板の製造方法である。

【0012】なお、上記 (3) または (4) に記載の製造方法において、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その基板を振動もしくは揺動しながら、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出成長させて、被覆層および粗化層を形成することが好ましい。また、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金が析出開始した後、そのめっき水溶液にバブリングを施しながら

その針状合金を成長させることにより、被覆層および粗化層を形成することが好ましい。

#### 【0013】

【発明の実施の形態】本発明の多層プリント配線板は、導体回路が被覆層で被覆されているため、導体回路が、酸や酸化剤、ソフトエッチング液のような電解質溶液と直接に接触することがない。これにより、導体回路が関与する局部電池反応が生じないため、導体回路自体が溶解することはない。それ故に、本発明の多層プリント配線板では、導体回路の断線や内層導体回路とパイアホール間の溶解剥離に起因する接続不良が発生することはない。

【0014】このような本発明において、前記被覆層は、ニッケル、コバルト、もしくは銅-ニッケル-リン合金から選ばれるいずれか少なくとも1種からなることが好ましい。なかでも、銅-ニッケル-リン合金からなる被覆層が最適である。

【0015】本発明において、粗化層は、局部電池反応を防止するために前記被覆層と同種の金属からなることが望ましい。即ち、被覆層として銅-ニッケル-リン合金層が最適であることから、粗化層としては、銅-ニッケル-リンの針状合金が最適である。

【0016】この粗化層としては、銅-ニッケル-リンの針状合金層の他、ニッケルもしくはコバルトからなる被覆層の表面をエッチングしてなるものがある。本発明では、層間樹脂絶縁層との密着性の点から銅-ニッケル-リンの針状合金からなる粗化層が最適である。ここで、針状合金を形成できるCu-Ni-P合金の組成を三成分系の三角図（図19参照）に示す。この図に示す三角図から明らかなように、針状合金を形成できる組成は、

(Cu, Ni, P) = (100, 0, 0)、(90, 10, 0)、(90, 0, 10) で囲まれる範囲内のものがよい。

【0017】本発明では、前記粗化層の表面に、イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属を1種以上含む金属層もしくは貴金属層が、被覆形成されることが好ましい。これらの金属層もしくは貴金属層で被覆されることにより、電解質溶液と粗化層との接触を防止するか、あるいはこれら金属層もしくは貴金属層自体が局部電池反応にて溶解して、粗化層や被覆層、導体回路の溶解を防止できるからである。

【0018】イオン化傾向が銅より大きくかつチタン以下である金属は、チタン、アルミニウム、亜鉛、鉄、インジウム、タリウム、コバルト、ニッケル、スズ、鉛、ビスマスから選ばれるいずれか少なくとも1種を用いることができる。また、貴金属としては、金、銀、白金、パラジウムを用いることができる。

【0019】これらの金属層もしくは貴金属層の厚さは0.1~2 μmがよい。これらの金属のうち、特にスズ

は、無電解置換めっきにより粗化層に追従した薄い層を形成できる点で有利である。

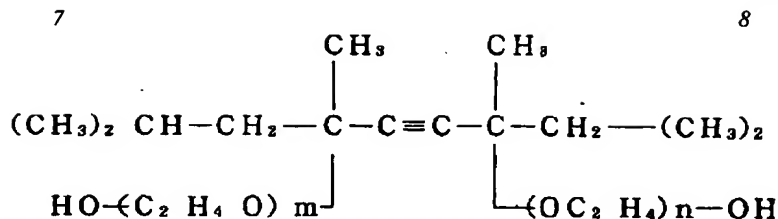
【0020】本発明において、前記被覆層の厚みは1~10 μmであり、前記粗化層の厚みは1~5 μmであることが好ましい。この理由は、被覆層が薄すぎると、導体回路表面に被覆されない部分が生じて、局部電池反応による導体回路溶解のおそれがあるからであり、逆に、被覆層が厚すぎると、導体回路間あるいは層間の絶縁を維持しにくくなるからである。一方、粗化層が薄すぎると、層間樹脂絶縁層との密着性に乏しくなり、逆に、粗化層が厚すぎると、層間あるいは導体間の絶縁を維持しにくくなるからである。

【0021】本発明において、導体回路表面に、被覆層として銅-ニッケル-リン合金層を形成する場合、ならびに粗化層として銅-ニッケル-リン針状合金層を形成する場合のめっき方法について説明する。本発明の製造方法では、導体回路が設けられた基板を、錯化剤、銅化合物、ニッケル化合物、次亜リン酸塩を含むめっき水溶液中に浸漬し、その導体回路表面に、銅、ニッケルおよびリンからなる針状合金を析出させ、これを成長させることにより、針状合金の裾部分では、針状合金どうしが互いに重なり合って連続した被覆層を形成し、同時に、針状合金の頂点付近では粗化層を形成することになる。

【0022】上記めっき水溶液は、銅イオン濃度、ニッケルイオン濃度、次亜リン酸イオン濃度、錯化剤濃度を、それぞれ  $2.2 \times 10^{-2} \sim 4.1 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$ 、 $2.2 \times 10^{-3} \sim 4.1 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ 、 $0.20 \sim 0.25 \text{ mol/l}$ 、 $0.01 \sim 0.2 \text{ mol/l}$  となるように調整しておくことが望ましい。なお、錯化剤としては、クエン酸などのヒドロキシカルボン酸が好適である。より具体的な無電解めっき水溶液としては、硫酸銅 1~40 g/l、硫酸ニッケル 0.1~6.0 g/l、クエン酸 10~20 g/l、次亜リン酸塩 10~100 g/l、ホウ酸 10~40 g/l、界面活性剤 0.01~10 g/l からなる液組成のめっき浴を用いることが望ましい。なお、界面活性剤としては、アセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤が望ましく、市販品としては、日信化学工業製のサーフィノール 440、サーフィノール 465、サーフィノール 485がある。このアセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤は、2,4,7,9-テトラメチル-5-デシン-4,7-ジオール、3,6-ジメチル-4-オクチン-3,6-ジオール等のアルキンジオールに、エチレンオキサライド等のアルキレンオキサライドを付加させることにより、調製される。特に、アセチレン含有ポリオキシエチレン系界面活性剤としては、化学式1のような構造を有するものがよい。

#### 【0023】

#### 【化1】



(式中、mおよびnは、その和が 3.5～30となる数を示す。)

【0024】本発明では、このようなめっき水溶液に銅  
 導体回路が形成された基板を浸漬し、①基板に振動又は  
 揺動を与える方法、および／または②針状合金が析出開  
 始してから 0.5～10分後に空気をバブリングすることによ  
 りめっき液を攪拌流動させて金属イオンを供給せしめる  
 こと、により針状合金の成長を促すことが好ましい。  
 これにより、成長した合金結晶は、針状合金の裾部分で  
 は互いに重なり合って連続した被覆層となり、針状合金  
 の頂点付近では針状層となって粗化層を構成する。この  
 ようにして、同一のめっき液にて、銅－ニッケル－リン  
 合金からなる被覆層および粗化層を形成できるのであ  
 る。なお、上記揺動は、1～5秒に1回の割合で縦もし  
 くは横方向に基板を揺動させることにより行う。

【0025】本発明では、被覆層および粗化層を形成し  
 た後、さらにこの粗化層表面を、イオン化傾向が銅より  
 大きくチタン以下である金属を1種以上含む金属層もし  
 くは貴金属層にて被覆することが好ましい。例えば、ス  
 ズ層で被覆する場合は、ハウフツ化スズ－チオ尿素、塩  
 化スズ－チオ尿素液を使用する。これにより、Cu－Snの  
 置換反応で 0.1～2 μm程度のSn層が形成される。ま  
 た、貴金属層の場合は、スパッタや蒸着などの方法を採  
 用することができる。

【0026】本発明では、導体回路を被覆する層間樹脂  
 絶縁層として無電解めっき用接着剤を用いることが望ま  
 しい。この無電解めっき用接着剤としては、硬化処理さ  
 れた酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子が、硬  
 化処理によって酸あるいは酸化剤に難溶性となる未硬化  
 の耐熱性樹脂中に分散されてなるものが最適である。こ  
 の理由は、かかる接着剤を用いて形成した層間樹脂絶縁  
 層は、酸、酸化剤で処理することにより、耐熱性樹脂粒  
 子が溶解除去されて、表面に蛸つば状のアンカーからな  
 る粗化面が形成できるからである。

【0027】この無電解めっき用接着剤において、特に  
 硬化処理された前記耐熱性樹脂粒子の平均粒径は、特に  
 限定されないが、1.5～10 μm程度のものを使用でき  
 る。

【0028】耐熱性樹脂としては、エポキシ樹脂、ポリ  
 イミド樹脂、エポキシ樹脂と熱可塑性樹脂との複合体を  
 用いることができる。複合させる熱可塑性樹脂として  
 は、ポエリエーテルスルホン（PES）などが挙げられ  
 る。また、酸や酸化剤に溶解する耐熱性樹脂粒子として

は、エポキシ樹脂（特にアミン系硬化剤で硬化させたエ  
 ポキシ樹脂がよい）粒子、アミノ樹脂粒子がある。

【0029】次に、本発明にかかるプリント配線板を製  
 造する一方法について説明する。

(1) まず、コア基板の表面に内層銅パターンを形成した  
 配線基板を作製する。このコア基板への銅パターンの形  
 成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいは、  
 ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基  
 板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形  
 成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに  
 無電解めっきを施して行う方法がある。さらに必要に応  
 じて、導体回路表面に粗化層を形成する。粗化層の形成  
 方法としては、酸化（黒化）－還元処理、銅表面を粒界  
 に沿ってエッチングして粗化面を形成する方法などがあ  
 る。なお、コア基板には、スルーホールが形成され、こ  
 のスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電氣的に  
 接続することができる。また、スルーホールおよびコア  
 基板の導体回路間には樹脂が充填されて、平滑性を確保  
 してもよい。さらに、コア基板の導体回路表面、スルー  
 ホールのランド表面には、本発明にかかる被覆層および  
 粗化層を形成しておくことができる。

【0030】(2) 次に、前記(1)で作製した配線基板の  
 上に、層間樹脂絶縁層を形成する。特に本発明では、層  
 間樹脂絶縁材として前述した無電解めっき用接着剤を用  
 いることが望ましい。

【0031】(3) 形成した無電解めっき用接着剤層を乾  
 燥した後、必要に応じてパイアホール形成用開口を設け  
 る。感光性樹脂の場合は、露光、現像してから熱硬化す  
 ることにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化し  
 たのちレーザー加工することにより、前記接着剤層にパ  
 イアホール形成用の開口部を設ける。

【0032】(4) 次に、硬化した前記接着剤層の表面に  
 存在するエポキシ樹脂粒子を酸あるいは酸化剤によって  
 溶解除去し、接着剤層表面を粗化処理する。ここで、上  
 記酸としては、リン酸、塩酸、硫酸、あるいは蟻酸や酢  
 酸などの有機酸があるが、特に有機酸を用いることが望  
 ましい。粗化処理した場合に、パイアホールから露出す  
 る金属導体層を腐食させにくいからである。一方、上記  
 酸化剤としては、クロム酸、過マンガン酸塩（過マンガ  
 ン酸カリウムなど）を用いることが望ましい。

【0033】(5) 次に、接着剤層表面を粗化した配線基



板に触媒核を付与する。触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0034】(6) 次に、無電解めっき用接着剤層の表面に無電解めっきを施し、粗化面全面に無電解めっき膜を形成する。この無電解めっき膜上にめっきレジストを形成する。

(7) このめっきレジストの非形成部に電解めっき膜を施し、導体回路、ならびにバイアホールを形成する。ここで、上記電解めっきとしては、銅めっきを用いることが望ましい。

(8) さらに、めっきレジストを除去した後、硫酸と過酸化水素の混合液や過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウムなどのエッチング液で無電解めっき膜を溶解除去して、独立した導体回路とする。

(9) 本発明では、前記(8)で形成した導体回路の表面に、本発明に係る被覆層および粗化層を形成する。

【0035】(10) 次に、この基板の上に層間樹脂絶縁層として、無電解めっき用接着剤層を形成する。

(11) さらに、前記(3)～(8)の工程を繰り返してさらに上層の導体回路を設け、片面3層の6層両面多層プリント配線板を得る。

【0036】以上の説明は、セミアディティブ法と呼ばれる方法により形成した例であり、本発明は、無電解めっき用接着剤層を粗化した後、触媒核を付与し、めっきレジストを設け、無電解めっきを行い導体回路を形成する、いわゆるフルアディティブ法にも適用することが可能である。

【0037】なお、導体回路の局部電池反応による溶解は、セミアディティブ法で形成された配線板において顕著である。この理由ははっきりしないが、電解めっき膜が無電解めっき膜に比べて局部電池反応を起こしやすいため、セミアディティブ法では、導体に大きなボイドが発生してしまうと考えられている。それ故に、本発明は、特にセミアディティブ法で有利である。以下、実施例に基づいて本発明を説明する。

#### 【0038】

##### 【実施例】

##### (実施例)

#### A. 無電解めっき用接着剤組成物の調製

①. クレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を60重量部、感光性モノマー(東亜合成製、アロニックスM325)10重量部、消泡剤0.5重量部およびNMPを攪拌混合した。

②. ポリエーテルスルホン(PES)40重量部とエポキシ樹脂粒子(東レ製、トレパール)の平均粒径5.5μmのものを20重量部を混合した後、さらにNMPを添加

し、ビーズミルで攪拌混合した。

③. イミダゾール硬化剤(四国化成製、2E4MZ-CN)5重量部、光開始剤であるベンゾフェノン5重量部、光増感剤であるミヒラケートン0.5重量部およびNMPを攪拌混合した。

これらを混合して無電解めっき用接着剤組成物を調製した。

#### 【0039】B. プリント配線板の製造方法

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂からなる基板1の両面に18μmの銅箔8がラミネートされている銅張積層板を出発材料とした(図1参照)。まず、この銅張積層板をドリル削孔し、めっきレジストを形成した後、無電解めっき処理してスルーホールを形成し、さらに、銅箔8を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層銅パターン4を形成した(図2参照)。

(2) 内層銅パターン4を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、NaOH(10g/l)、NaClO<sub>2</sub>(40g/l)、Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(6g/l)を酸化浴(黒化浴)とし、導体回路4、スルーホール9の全表面に粗化層11を設けた。

(3) 樹脂充填剤10を、基板1の両面に印刷機を用いて塗布することにより、導体回路4間あるいはスルーホール9内に充填し、加熱処理を行って硬化した。即ち、この工程により、樹脂充填剤10が内層銅パターン4の間あるいはスルーホール9内に充填される(図3参照)。

【0040】(4) 前記(3)の処理を終えた基板の片面を、ベルト研磨紙(三共理化学製)を用いたベルトサンダー研磨により、内層銅パターン4の表面やスルーホール9のランド表面に樹脂充填剤10が残らないように研磨し、次いで、前記ベルトサンダー研磨による傷を取り除くためのバフ研磨を行った。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行った。そして、スルーホール9等に充填された樹脂充填剤10および導体回路4上面の粗化層11を除去して基板両面を樹脂充填剤10にて平滑化し、樹脂充填剤10と導体回路4側面が粗化層11を介して密着し、またスルーホール9内壁と樹脂充填剤10が粗化層11を介して密着した基板を得た(図4参照)。

【0041】(5) 次に、露出した導体回路4およびスルーホール9のランドの表面に厚さ5μmのCu-Ni-P合金からなる被覆層110、厚さ2μmのCu-Ni-P針状合金からなる粗化層11および粗化層11表面に厚さ0.3μmのSn層を設けた(図5参照、Sn層については図示しない)。その形成方法は次のようである。即ち、基板をアルカリ脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化パラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理して、Pd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、硫酸銅8g/l、硫酸ニッケル0.6g/l、クエン酸15g/l、次亜リン酸ナトリウム29g/l、ホウ酸31g/l、界面活性剤(日信化学工業製、サーフィノール465)0.1g/l、pH=9からなる無電解めっき浴に浸漬し、この基板を



## 11

4秒に1回の割合で縦方向に揺動させるとともに、めっきが析出してから3分後に空気をバブリングさせて、銅導体回路4およびスルーホール9のランドの表面にCu-Ni-Pの被覆層110、粗化層11を設けた。さらに、ハウフッ化スズ0.1mol/l、チオ尿素1.0mol/l、温度50℃、pH=1.2の条件でCu-Sn置換反応させ、粗化層11の表面に厚さ0.3μmのSn層を設けた。

【0042】(6) 基板の両面に、Aで調製した無電解めっき用接着剤をロールコートを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、60℃で30分の乾燥を行った(図6参照)。

(7) 前記(6)の基板の両面に、100μmφの黒円が印刷されたフォトマスクフィルムを密着させ、超高压水銀灯により500mJ/cm<sup>2</sup>で露光した。これをDMDG溶液でスプレー現像することにより、接着剤層に100μmφのバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高压水銀灯により3000mJ/cm<sup>2</sup>で露光し、加熱処理をすることにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(バイアホール形成用開口6)を有する厚さ50μmの層間樹脂絶縁層(接着剤層)2を形成した(図7参照)。なお、バイアホールとなる開口6には、図示しないスズめっき層を部分的に露出させた。

【0043】(8) 前記(7)の処理を施した基板を、800g/lのクロム酸に70℃で浸漬して、接着剤層表面の樹脂粒子を溶解除去することにより、当該接着剤層2の表面を粗面とし、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬してから水洗いした(図8参照)。さらに、粗面化処理した該基板の表面に、パラジウム触媒(アトテック製)を付与することにより、層間樹脂絶縁層2の表面およびバイアホール用開口6の内壁面に触媒核を付けた。

【0044】(9) 以下の組成の無電解銅めっき浴中に基板を浸漬して、粗面全体に無電解銅めっき膜12を形成した(図9参照)。

〔無電解めっき液〕

EDTA	150	g/l
硫酸銅	20	g/l
HCHO	30	ml/l
NaOH	40	g/l
α、α'-ビピリジル	80	mg/l
PEG	0.1	g/l

〔無電解めっき条件〕

70℃の液温度で30分

【0045】(10) 前記(9)で形成した無電解銅めっき膜12上に市販の感光性ドライフィルムを貼り付け、マスクを載置して、100mJ/cm<sup>2</sup>で露光、0.8%炭酸ナトリウムで現像処理し、めっきレジスト3を設けた(図10参照)。

【0046】(11) ついで、以下の条件で電解銅めっきを施し、電解銅めっき膜13を形成した(図11参照)。

〔電解めっき液〕

## 12

硫酸	180	g/l
硫酸銅	80	g/l
添加剤(アトテックジャパン製 商品名カパラシドG L)	1	ml/l

〔電解めっき条件〕

電流密度	1	A/dm <sup>2</sup>
時間	30	分
温度	室温	

【0047】(12) めっきレジスト3を5%KOHで剥離除去した後、そのめっきレジスト3下の無電解めっき膜12をエッチングを行い、溶解除去して無電解銅めっき膜12と電解銅めっき膜13からなる導体回路(バイアホールを含む)5を形成した(図12参照)。

(13) 導体回路5を形成した基板を、前記(5)と同様の処理を行い、導体回路5の表面に厚さ5μmのCu-Ni-P合金からなる被覆層110、厚さ2μmのCu-Ni-P針状合金からなる粗化層11および粗化層11の表面に厚さ0.3μmのSn層を設けた(図13参照)。

(14) 前記(6)~(13)の工程を繰り返すことにより、さらに上層の導体回路を形成し、多層プリント配線板を製造した(図14~18参照)。但し、最上層は粗化を行わなかった。

【0048】(比較例) 実施例の工程(5)、(13)の処理において、揺動および空気のバブリングを行わず、厚さ0.5μmのCu-Ni-P針状合金からなる粗化層11および粗化層11表面に厚さ0.3μmのSn層のみを設けたこと以外は、実施例と同様にして多層プリント配線板を製造した。

【0049】実施例、比較例で製造した多層プリント配線板につき、導体回路の表面部分の断面を光学顕微鏡および走査型電子顕微鏡により観察し、導体回路の溶解の有無について確認した。その結果、実施例の多層プリント配線板については、導体回路、被覆層および粗化層の大きな溶解については殆ど観察されなかった。これに対して、比較例の多層プリント配線板については、一部導体回路の溶解が観察された。

【0050】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、導体回路の局部電池反応による溶解を確実に防止でき、内層導体回路とバイアホールの接続信頼性を向上した接続信頼性に優れた多層プリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図2】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図3】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図4】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工

13

程を示す図である。

【図 5】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 6】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 7】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 8】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 9】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 10】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 11】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 12】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 13】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 14】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 15】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

14

【図 16】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 17】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

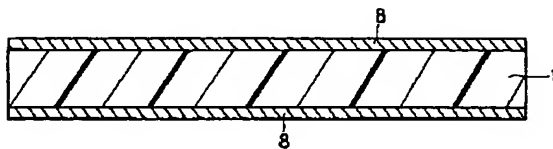
【図 18】本発明にかかる多層プリント配線板の各製造工程を示す図である。

【図 19】Cu-Ni-P合金の組成を示す三角図である。

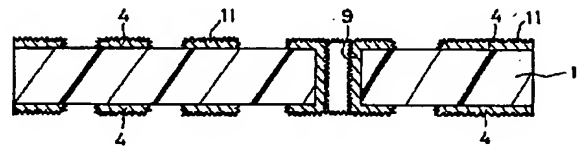
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 層間樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）
- 3 めっきレジスト
- 4 内層導体回路（内層銅パターン）
- 5 外層導体回路（外層銅パターン）
- 6 バイアホール用開口
- 7 バイアホール
- 8 銅箔
- 9 スルーホール
- 10 樹脂充填剤
- 11 粗化層
- 110 被覆層
- 12 無電解めっき膜
- 13 電解めっき膜

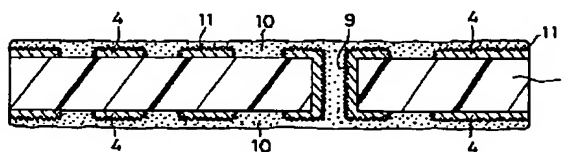
【図 1】



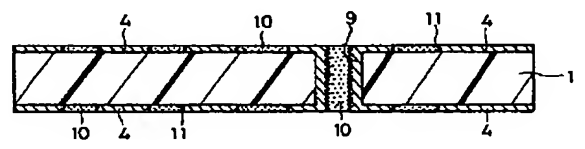
【図 2】



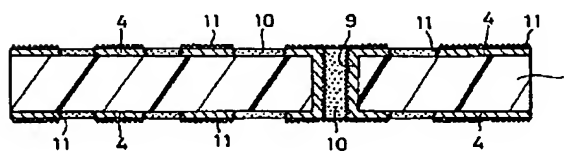
【図 3】



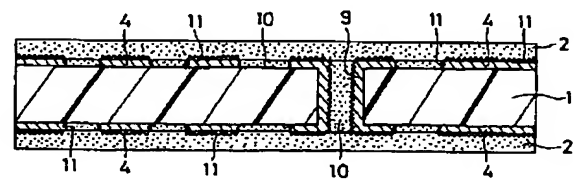
【図 4】



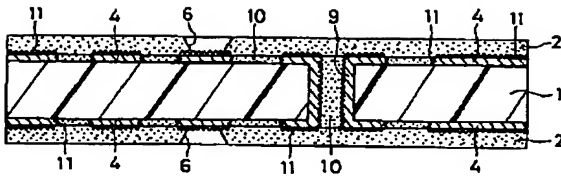
【図 5】



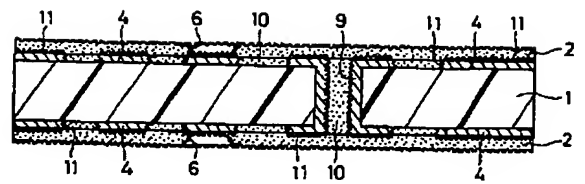
【図 6】



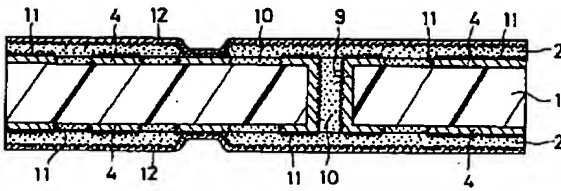
【図 7】



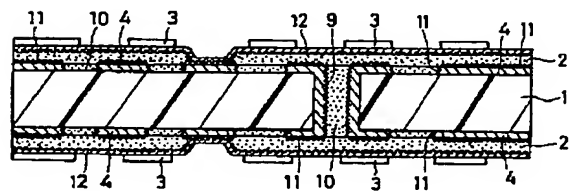
【図 8】



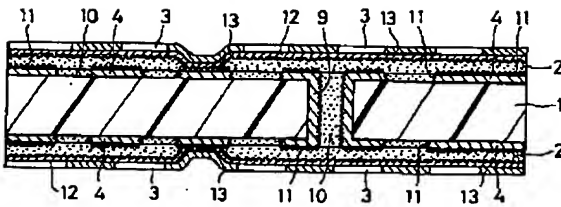
【図 9】



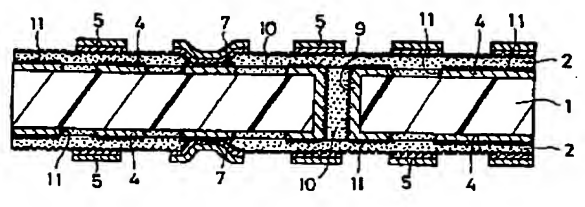
【図 10】



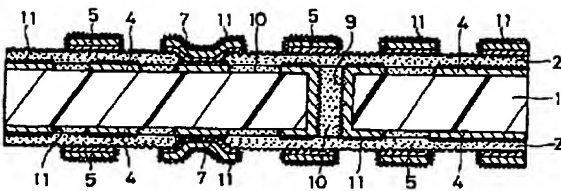
【図 11】



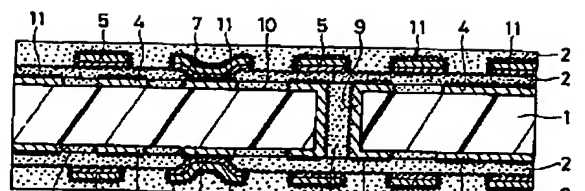
【図 12】



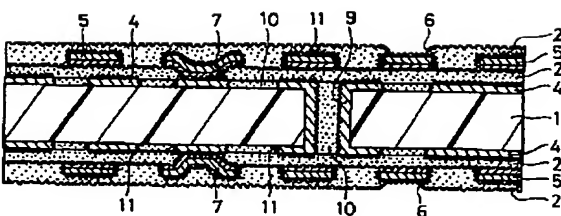
【図 13】



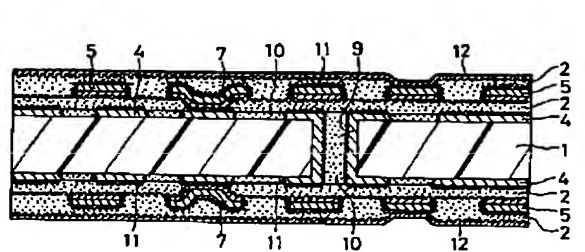
【図 14】



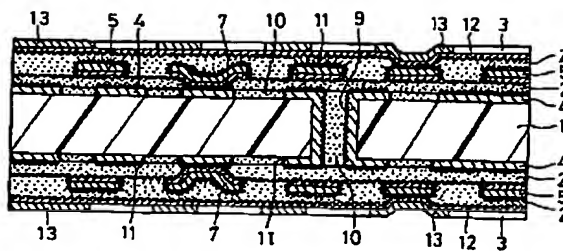
【図 15】



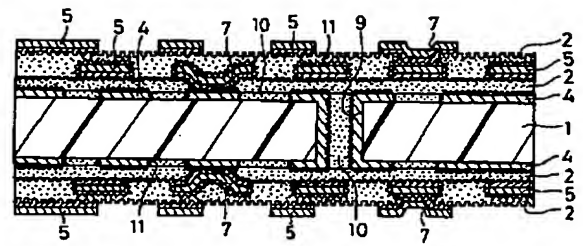
【図 16】



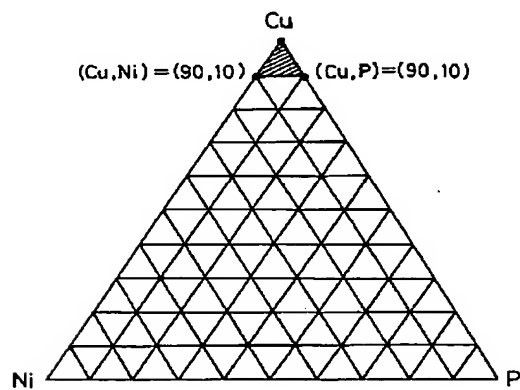
【図 17】



【図 18】



【図 19】



フロントページの続き

(72) 発明者 藤波 知之  
神奈川県藤沢市善行坂 1-1-6 荏原ユ  
ージライト株式会社中央研究所内

(72) 発明者 林 伸治  
神奈川県藤沢市善行坂 1-1-6 荏原ユ  
ージライト株式会社中央研究所内